

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

07.09.00

エウ

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月10日

RECD 27 OCT 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第257643号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

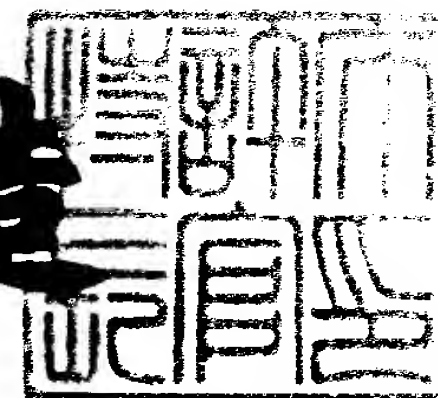
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083189

【書類名】 特許願

【整理番号】 00724

【提出日】 平成11年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/706

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 佐々木 英樹

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体及び磁気記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層を有し、前記非磁性層上に $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の厚みの磁性層を有する、MRヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに用いられる磁気記録媒体であって、

前記磁性層は、前記非磁性層の塗布、乾燥、硬化後に、前記非磁性層上に磁性塗料が塗布されて形成されたものであり、前記磁性層は平均長軸径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下の金属磁性粉を含み、前記磁性層の残留磁束密度 B_r (単位 G) と前記磁性層厚 t (単位 μm) との積 $t \times B_r$ が $50 \sim 250$ の範囲にあり、磁性層の表面粗さ R_a が 5 nm 以下である、磁気記録媒体。

【請求項 2】 非磁性層に含まれる結合剤樹脂が、放射線硬化型結合剤樹脂である、請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の磁気記録媒体を製造する方法であって、

非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層形成用塗料を塗布し、乾燥、硬化させ、

次に、前記非磁性層上に、平均長軸径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下の金属磁性粉を少なくとも含む磁性層形成用塗料を塗布し、磁性塗膜を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 4】 非磁性層形成用塗料に含まれる結合剤樹脂が、放射線硬化型結合剤樹脂であり、放射線硬化を行う、請求項 3 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 5】 磁性塗膜の形成を、

硬化された前記非磁性層上に、前記磁性層形成用塗料を磁性層の所定膜厚形成量よりも過剰に塗布し、その後、 $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の範囲の所定乾燥膜厚を有する磁性層が得られるように、バーにより過剰分の塗料を掻き落とすことに

より行う、請求項 3 又は 4 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 6】 塗布される前記磁性層形成用の固形分濃度が 1 0 重量%以下であり、塗布直前でオンライン分散機により再分散を行う、請求項 3 ～ 5 のうちのいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗布型の超薄膜磁性層を有する磁気記録媒体に関し、特に MR ヘッド再生システムに用いられる磁気記録媒体に関する。また、本発明は、前記磁気記録媒体の製造方法にも関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、VTR テープ、オーディオテープ、コンピューターテープ等の磁気記録媒体は、高性能化、長時間記録化、小型軽量化のため、高密度記録化の必要性が高まっており、MR ヘッドと磁気テープを組み合わせた磁気記録システムが検討され始めている。

【0 0 0 3】

記録密度が高まるにつれ磁性層の薄膜化が進む。例えば、特公平 5 - 5 9 4 9 0 号公報には、 $2 \mu\text{m}$ 以下の薄層磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法について、非磁性支持体に非磁性下塗層と磁性層を同時重層塗布する方法が開示されている。

しかしながら、このようなウェット・オン・ウェット塗布で、 $0.08 \mu\text{m}$ 以下の磁性層厚のものを得ようとする、と、磁性層の厚みむらによる出力変動の影響が大きくなる。

【0 0 0 4】

MR ヘッド再生システムとの組み合わせが考慮されたものとしては、例えば、特開平 1 0 - 3 1 2 5 2 5 号公報には、六方晶フェライト粉末を有する磁性層の飽和磁束密度が $300 \sim 1000 \text{ G}$ で抗磁力が 2000 エルステッド以上、又は強磁性金属粉末を有する磁性層の飽和磁束密度が $800 \sim 1500 \text{ G}$ で抗磁力が

2 0 0 0 エルステッド以上とすることが開示されている。また、特開平 1 0 - 3 0 2 2 4 3 号公報には、磁性層表面の突起高さと磁化反転体積を規定し、磁性層の抗磁力を 2 0 0 0 エルステッド以上にすることが開示されている。

【0 0 0 5】

しかしながら、上記両公報では、MRヘッドに適した磁気特性と磁性層厚の関係について深く述べられておらず、MRヘッドに適した十分感度の良いものは未だ得られていない。また両公報の実施例によれば、0. 1 5 μ m 厚の磁性層が同時重層塗布法により作製されているが、さらに均一な膜厚の薄膜化は困難である。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、塗布型の超薄膜かつ膜厚変動の少ない磁性層を有する磁気記録媒体であって、MRヘッド再生システムに適した磁気記録媒体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討した結果、MR (Magneto-Resistive 磁気抵抗) ヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに適した磁気記録媒体が得られることを見出した。

【0 0 0 8】

本発明は、非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層を有し、前記非磁性層上に 0. 0 2 ~ 0. 0 8 μ m の厚みの磁性層を有する、MRヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに用いられる磁気記録媒体であって、

前記磁性層は、前記非磁性層の塗布、乾燥、硬化後に、前記非磁性層上に磁性塗料が塗布されて形成されたものであり、前記磁性層は平均長軸径が 0. 1 5 μ m 以下の金属磁性粉を含み、前記磁性層の残留磁束密度 B_r (単位 G) と前記磁性層厚 t (単位 μ m) との積 $t \times B_r$ が 5 0 ~ 2 5 0 の範囲にあり、磁性層の表

面粗さ R_a が 5 nm 以下である、磁気記録媒体である。

前記非磁性層に含まれる結合剤樹脂は、放射線硬化型結合剤樹脂であることが好ましい。

【0009】

このように、磁性層の厚みを $0.02 \sim 0.08\text{ }\mu\text{m}$ とし、さらに磁性層の残留磁束密度 B_r (単位 G) と磁性層厚 t (単位 μm) との積 $t \times B_r$ が $50 \sim 250$ とすることにより、MRヘッドを用いたシステムにおいて優れた特性の塗布型の記録媒体を得ることができる。磁性層厚が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 未満であったり $t \times B_r$ が 50 未満となると、磁性層から発する磁束密度が不足し感度が低下する。また磁性層厚が $0.08\text{ }\mu\text{m}$ より厚くなったり $t \times B_r$ が 250 を超えると、MRヘッド素子を磁氣的に飽和するようになる。また、磁性層の表面粗さ R_a を 5 nm 以下にすることでノイズを低減することができる。

【0010】

また、本発明は、上記の磁気記録媒体を製造する方法であって、
非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層形成用塗料を塗布し、乾燥、硬化させ、次に、前記非磁性層上に、平均長軸径が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属磁性粉を少なくとも含む磁性層形成用塗料を塗布し、磁性塗膜を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法である。

【0011】

この製造方法において、前記非磁性層形成用塗料に含まれる結合剤樹脂が放射線硬化型結合剤樹脂であり、放射線硬化を行うことが好ましい。

【0012】

また、この製造方法において、磁性塗膜の形成を、硬化された前記非磁性層上に、前記磁性層形成用塗料を磁性層の所定膜厚形成量よりも過剰に塗布し、その後、 $0.02 \sim 0.08\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の所定乾燥膜厚を有する磁性層が得られるように、バーにより過剰分の塗料を掻き落とすことにより行うことが好ましい。

【0013】

この製造方法において、塗布される前記磁性層形成用の固形分濃度が 10 重量%以下であり、塗布直前でオンライン分散機により再分散を行うことが好ましい

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体は、塗膜構成として、非磁性支持体と磁性層との間に下層非磁性層を有する。非磁性支持体の下面側には、必要に応じてバックコート層が設けられる。あるいは、非磁性支持体の両面に磁性層を設けても良い。なお、本発明では、上層磁性層上に潤滑剤塗膜や磁性層保護用の各種塗膜などを必要に応じて設けてもよい。また、非磁性支持体の磁性層が設けられる面には、塗膜と非磁性支持体との接着性の向上等を目的として、下塗り層（易接着層）を設けることもできる。

【0015】

〔下層非磁性層〕

下層非磁性層の役目は、本発明では磁性層の厚みが $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ と非常に薄くなるため、磁性層単独では塗膜中の潤滑剤の量が不足する。そこで非磁性層に潤滑剤を含ませ、そこから磁性層へ潤滑剤を供給していくところにある。また、この下層非磁性層を介在させることにより、支持体フィルムの表面粗さを大幅に緩和することができ、磁性層の表面性の向上につながる。

【0016】

そのために、非磁性層にカーボンブラックを含ませることが望ましい。カーボンブラックを含ませることにより、潤滑剤を保持させることができる。また磁性層の表面電気抵抗を下げる役目もある。

【0017】

非磁性層に含まれるカーボンブラックとしては、特に限定されないが、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ ぐらゐのカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックとしては、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等公知のものをを用いることができる。また単一系でも混合系でも良い。

これらカーボンブラックのBET比表面積は $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $60 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。本発明で利用できるカーボンブラックは、例え

ば「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0018】

非磁性層にはカーボンブラックの他に、さらに他の非磁性粉末を併用することもできる。そのような他の非磁性粉末としては、限定されないが、 α -酸化鉄、 α -アルミナ、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 などが挙げられる。これらの中で、平均長軸径が200nm以下の針状 α -酸化鉄又は平均粒径が20~100nmの粒状 α -酸化鉄を併用すると、カーボンブラックのみの塗料のチキソトロピー性を和らげることができ、また塗膜を固くすることができる。さらに、研磨材として、平均粒径0.1~1.0 μm の α -アルミナ又は Cr_2O_3 を併用すると、非磁性層の強度アップにつながる。

【0019】

カーボンブラックと他の非磁性粉末の配合比率は、重量比で100/0~75/25が好ましい。他の非磁性粉末の配合比率が25重量部を上回ると、表面電気抵抗で問題が生じる。

【0020】

下層塗料に用いる樹脂としては、放射線硬化型樹脂が望ましい。熱硬化型樹脂を用いると非磁性層を塗布した後、熱硬化の工程が必要となるため、熱硬化による原反の変形等が起き好ましくない。また熱硬化せずに使用すると、磁性塗料をその上に塗布した場合、非磁性層に溶剤がしみ込み膨潤したり、非磁性層が溶けたりするため、磁性層の表面性が悪化する。本発明では、非磁性層を硬化した後に、前記非磁性層上に磁性塗料を塗布する。

【0021】

本発明において、下層非磁性層の結合剤樹脂として放射線硬化型結合剤樹脂を用い、下層非磁性層塗料を塗布し、乾燥、平滑化処理後、放射線照射を施し、放射線による三次元架橋を生ぜしめ、その後、その上に上層磁性層塗料を塗布することにより、好適な結果を得ることができた。この方法によれば、下層非磁性層は、上層磁性層が設けられる時点において既に三次元架橋がなされているので、有機溶剤による膨潤を受けることはない。従って、下層非磁性層形成後、そのま

ま直ちに磁性塗料を下層非磁性層上に塗布できるので、工程の連続化、簡略化が図れる。

【0022】

本発明で用いる放射線硬化型結合剤樹脂とは、放射線によりラジカルを発生し、架橋あるいは重合することにより硬化するような、分子鎖中に不飽和二重結合を1個以上含む樹脂をいう。

【0023】

放射線硬化型結合剤樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、繊維系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等の多数のものが挙げられる。これらの中でも、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂が代表的であり、両者を混合して使用することが好ましい。

【0024】

放射線硬化性塩化ビニル系樹脂は原料となる塩化ビニル系樹脂を感放射線変性して合成される。原料の塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル含有量60～100重量%、特に60～95重量%のものが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-アリルグリシジルエーテル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル共重合体等が挙げられるが、とくに塩化ビニルとエポキシ(グリシジル)基を含有する単量体との共重合体が好ましい。そしてその平均重合度は100～900が好ましく、より好ましくは100～600である。

【0025】

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ $-\text{SO}_4\text{Y}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{POY}$ 、 $-\text{PO}_2\text{Y}$ 、 $-\text{PO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{COOY}$ （Yは水素又はアルカリ金属）、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NR}_3\text{Cl}$ （Rは水素又は炭化水素基）、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

【0026】

上記の塩化ビニル系樹脂を感放射線変性する方法としては、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、（メタ）アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させて変性する方法、TDIと2-HEMAとの反応物（アダクト体）とを反応させ変性する方法、エチレン性不飽和二重結合を1個以上及びイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマーを反応させる方法が代表的である。これらの中で3番目の方法が、変性させやすさ及び変性後の分散性・物性ですぐれており、3番目の方法で変性するのが好ましい。このようなモノマーとしては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

結合剤の分子内にアクリル基又はメタクリル基は、分子中に平均で1～20個より好ましくは2～15個存在することが好ましい。

【0027】

放射線硬化性ポリウレタン樹脂は、分子内にアクリル結合を少なくとも1個有するウレタン樹脂であって、アクリル系二重結合含有化合物とウレタン結合を介して結合しているポリウレタンアクリレート化合物である。

【0028】

ここにいうアクリル系二重結合とは、アクリル酸、アクリルエステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基（アクリロイル基又はメタクリロイル基）をいう。

【0029】

アクリル系二重結合含有化合物（A）としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン等のト

リオール化合物のモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のポリオールのモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート及びトリ（メタ）アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル等のヒドロキシ基含有アクリル系化合物などが好適である。これらのアクリル系二重結合は結合剤の分子内に少なくとも1個以上、好ましくは2～20個存在する必要がある。

【0030】

ポリウレタンアクリレート樹脂とは、一般に、ヒドロキシ基含有樹脂（B'）とヒドロキシル基含有アクリル系化合物（A'）とポリイソシアネート含有化合物（C'）との反応により得られるものである。

ヒドロキシ基含有樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコール及びヒドロキシル基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオール（B'）などが挙げられる。これらのなかでもポリエステルポリオール（B'）を1成分として得られるポリウレタンアクリレート樹脂が好ましい。

【0031】

ポリエステルポリオール（B'）のカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-（ヒドロキシエトキシ）安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸及び脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などのトリ又はテトラカルボン酸などを挙げる事ができる。

【0032】

ポリエステルポリオール（B'）のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグ

リコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのトリ又はテトラオールを併用してもよい。

ポリエステルポリオールとしては、上記の他に、カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が挙げられる。

【0033】

使用されるポリイソシアネート (C') としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-ジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-イソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、あるいは全イソシアネート基のうち7モル%以下の2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のトリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0034】

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ $-SO_4 Y$ 、 $-SO_3 Y$ 、 $-PO Y$ 、 $-PO_2 Y$ 、 $-PO_3 Y$ 、 $-COO Y$ (Yは水素又はアルカリ金属)、 $-S$

R、 $-NR_2$ 、 $-NR_3$ C 1 (Rは水素又は炭化水素基)、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

【0035】

一方、上記放射線硬化型ウレタン合成法とは別に、塩化ビニル系樹脂と同様な方法で熱硬化型ポリウレタン樹脂を原料とし感放射線変性を行なってもよい。

【0036】

また必要に応じて放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを使用してもよく、使用することで塗膜の架橋度をアップさせることができる。その添加量は下層非磁性層用塗料に含まれる樹脂に対し、3～30重量部であることが好ましく、より好ましくは5～20重量部である。3重量部より少ないと、添加による塗膜硬化作用が少なく、また30重量部より多いと、塗料へ与えるショックが大きく、逆に光沢の低下をおこす。放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを添加する時期は、塗料作成後、分散時のどちらでもかまわない。

【0037】

下層非磁性層における放射線硬化型結合剤の含有量は、カーボンブラックと非磁性粉末の合計100重量部に対して、10～70重量部が好ましく、20～40重量部がより好ましい。結合剤の含有量が少なすぎると、塗膜がもろくなり、結合剤の含有量が多すぎると、潤滑剤の保持能力が低下する。

【0038】

本発明で使用する放射線としては、電子線、 γ 線、 β 線、紫外線などであるが、好ましくは電子線である。またその照射量は、1～10Mradがよく、3～7Mradがより好ましい。またその照射エネルギー（加速電圧）は100Kv以上とすることが良い。また放射線の照射は、塗布・乾燥後に巻き取る以前に行うのが望ましいが、巻き取り後に行ってもよい。

【0039】

本発明の下層非磁性層には、必要に応じて潤滑剤が含有されることが好ましい。潤滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、パラフィン、脂肪酸アミド等の公知のものを使用できる。

【0040】

下層非磁性層形成用の塗料は、上記成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤や、トルエン等の芳香族系溶剤などの各種溶媒の1種又は2種以上を、適宜選択して用いればよい。有機溶剤の添加量は、固形分（カーボンブラックや各種無機粒子等）と結合剤の合計量100重量部に対し、100～900重量部程度とすればよい。

【0041】

下層非磁性層の厚みは、0.5～3.0 μm が好ましく、1.0～3.0 μm が特に好ましい。0.5 μm より薄くなると、磁性層がベース表面性の影響を受け易くなる。そのため、磁気記録媒体の表面性が悪化する傾向があり、ひいては電磁変換特性に影響を及ぼす。さらに非磁性層が薄くなると、潤滑剤量が不足し耐久性が悪化する傾向がある。一方、3 μm 以上になると、塗布する時の塗布性が悪くなり、生産上好ましくない。

【0042】

〔磁性層〕

磁性層は、このような非磁性層上に塗設され、少なくとも磁性粉末と結合剤とを含有する。

磁性粉末としては、Fe、Co、Ni等の金属あるいはこれらの合金微粉末、炭化鉄などが好ましい。磁性粉のHcはMRヘッドの特性を考えると、1400 Oe～2600 Oeが好ましい。また磁性粉のサイズは、ノイズを低減させるために平均長軸径で0.15 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.12 μm 以下である。

【0043】

磁性層中の磁性粉末の含有量は、磁性層全体の50～85重量%、好ましくは55～75重量%とする。また磁性層には必要に応じ、研磨材、カーボンブラック等の非磁性粒子、潤滑剤等の各種添加剤を含有させても良い。

【0044】

磁性層における結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、

電子線感応型変性樹脂等が用いられ、その組み合わせは媒体の特性、工程条件等に合わせて適宜選択して使用される。

【0045】

熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマー、塩化ゴム、アクリルゴム、イソプレンゴム、エポキシ変性ゴム等が挙げられる。

【0046】

熱硬化性樹脂としては、縮重合するフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ポリマール樹脂、メラニン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0047】

上記樹脂のなかでも、末端および／または側鎖に水酸基を有するものが反応型樹脂として、ポリイソシアネートを使用した架橋や電子線架橋変性等が容易に利用できるため好適である。さらに末端や側鎖に極性基として、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{X}$ 、 $-\text{PO}_3\text{X}$ 、 $-\text{PO}_2\text{X}$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$ 、 $-\text{NR}_2$ 等をはじめとする酸性極性基、塩基性極性基、ベタイン等を含有していてもよく、これらの含有は分散性の向上に好適である。これらは1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0048】

これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、以下に示すような塩化ビニル系共重合体およびポリウレタン樹脂の組み合わせである。本発明に使用される樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体が挙げられ、詳しくは、塩化ビニル

含有量 60～95 wt %、とくに 60～90 wt % のものが好ましく、その平均重合度は 100～500 程度であることが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂と併用するポリウレタン樹脂は、耐摩耗性および支持体への接着性が良い点でとくに有効である。なお、これらの樹脂に加えて、公知の各種樹脂が含有されていてもよい。

【0049】

さらに上記樹脂に公知の手法により、(メタ)アクリル系二重結合を導入して電子線感応変性を行ったものを使用することも可能である。またその電子線官能基含有量は、製造時の安定性、電子線硬化性等から水酸基成分中 1～40 モル %、好ましくは 10～30 モル % であり、とくに塩化ビニル系共重合体の場合 1 分子あたり 1～20 個、好ましくは 2～10 個の官能基となるようにモノマーを反応させると分散性、硬化性ともに優れた電子線硬化性樹脂を得ることができる。

【0050】

磁性層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、下層非磁性層に使用するものと同様のものが使用可能である。

【0051】

磁性層の表面の中心線平均粗さ (Ra) は、5.0 nm 以下であり、好ましくは 1.0～4.5 nm とする。Ra が 1.0 nm 未満では表面が平滑すぎて、走行安定性が悪化して走行中のトラブルが生じやすくなる。一方、5.0 nm を越えると、磁性層表面が粗くなり、MR 型ヘッドを用いた再生システムでは、上層磁性層表面に突起があるとその影響で突発的もしくは断続的にノイズが増大する傾向がある。

【0052】

[バックコート層]

バックコート層は、走行安定性の改善や磁性層の帯電防止等のために設けられる。バックコート層は、30～80 重量 % のカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックの含有量が少なすぎると、帯電防止効果が低下する傾向があり、さらに走行安定性が低下しやすくなる。また、光透過率が高くなり

やすいので、テープ端を光透過率の変化で検出する方式では問題となる。一方、カーボンブラックの含有量が多すぎると、バックコート層の強度が低下し、走行耐久性が悪化しやすくなる。カーボンブラックは、通常使用されるものであればどのようなものであってもよく、その平均粒径は、 $5 \sim 500 \text{ nm}$ 程度が好ましい。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

【0053】

バックコート層には、前記カーボンブラック以外に、機械的強度を高めるために、磁性層の説明において挙げた各種研磨材等の非磁性無機粉末を含有させてもよい。非磁性無機粉末の含有量は、カーボンブラック100重量部に対し、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～2重量部である。非磁性無機粉末の平均粒径は、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような非磁性無機粉末の含有量が少なすぎると、バックコート層の機械的強度が不十分となりやすく、多すぎるとテープ摺接経路のガイド等の摩耗量が多くなりやすい。

【0054】

この他、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

【0055】

バックコート層に用いる結合剤、架橋剤、溶剤等は、前述した磁性層用塗料に用いるものと同様のものでよい。結合剤の含有量は、固形分の合計100重量部に対し、好ましくは15～200重量部、より好ましくは50～180重量部である。バインダーの含有量が多すぎると、媒体摺接経路との摩擦が大きくなりすぎて走行安定性が低下し、走行事故を起こしやすくなる。また、磁性層とのブロッキング等の問題が発生する。結合剤の含有量が少なすぎると、バックコート層の強度が低下して走行耐久性が低下しやすくなる。

【0056】

バックコート層の厚さ（カレンダー加工後）は、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。バックコート層が厚すぎると、媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響でバック

コート層の表面性が低下する。このため、バックコートを熱硬化する際にバックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、S/N、C/Nの低下を招く。また、バックコート層が薄すぎると、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生する。

【0057】

〔非磁性支持体〕

非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、各種剛性材料から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

【0058】

〔製造方法〕

本発明の磁気記録媒体は、上記材料を用いて下層非磁性層用塗料及び磁性層用塗料をそれぞれ調製し、前記非磁性支持体上に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥及び好ましくは放射線照射により硬化させた後、この下層非磁性層上に前記磁性層用塗料を塗布、乾燥及び平滑化処理を施すことにより製造することができる。本発明では、ウェット・オン・ドライ塗布を行う。

【0059】

非磁性層の塗布方法としては、グラビアコート、リバースロールコート、ダイノズルコート等の公知の種々の塗布手段を用いることができる。

【0060】

磁性層用塗料の塗布方法については、2段階で塗布を行うことが好ましい。すなわち、まず最初に、非磁性層の塗布済み原反にグラビアコート、リバースロールコート、ダイノズルコート等の公知の種々の塗布手段を用い、目標磁性層ウェット膜厚（溶剤がほとんど蒸発していない状態での塗布液膜厚）よりも過剰に磁性塗料を供給する。その際の供給量については、非磁性層塗布済み原反の変形状態、使用するベースの硬さ等によりまちまちであるが、例えば、目標磁性層厚形

成量の 2 倍から 2 0 倍ぐらいの供給量とする。供給量を簡単に換えられるものとして、ダイノズルコートが適している。次に、過剰に供給された磁性塗料を必要な厚さまで、バー（ロッド）にて掻き落とし余分な塗料を取り除き、磁性塗膜を形成する。このように 2 段階塗布方式を採用することにより、超薄膜化された磁性層の厚みむらを最小限に抑えることができる。

【 0 0 6 1 】

この塗布される磁性塗料の固形分濃度については、ワイヤーバーや、ロッドに溝が切ってあるタイプのノンワイヤーコーターバーを使用するため、固形分濃度が高いと溝の目が塗膜に残ってしまうことを考慮して、1 0 重量%以下にして塗料の降伏値を小さくし、レベリング性を高める必要がある。この時磁性塗料が非常に希薄な溶液になるため、凝集を起こしやすい。そのため、塗布直前でオンライン分散機で再分散することが好ましい。再分散の方法としては公知の方法が使用できるが、特に超音波分散機を使用することが望ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明では、磁性層を設層した後、磁場を印加して、層中の磁性粒子を配向させることが好ましい。配向方向は、目的に応じて、媒体の走行方向に対して、ディスク媒体の場合はランダム方向に、テープ媒体の場合は平行方向であっても、垂直方向であっても、斜め方向であってもよい。所定方向へ向けるため、フェライト磁石や希土類磁石等の永久磁石、電磁石、ソレノイド等で 1 0 0 0 G 以上の磁界を印可したり、これらの磁界発生手段を複数併用することが好ましい。さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように、配向前に予め適度の乾燥工程を設けたり、配向と同時に乾燥を行うなどして配向を行ってもよい。

【 0 0 6 3 】

このようにして塗設後、配向処理の行われた塗膜は、通常、乾燥炉の内部に設けられた熱風、遠赤外線、電気ヒーター、真空装置等の公知の乾燥および蒸発手段によって乾燥・固定される。乾燥温度は、室温から 3 0 0 °C 程度までの範囲で、非磁性支持体の耐熱性や溶剤種、濃度等によって適宜選定すればよく、また乾燥炉内に温度勾配をもたせてもよい。さらに乾燥炉内のガス雰囲気は、一般の空気または不活性ガスなどを用いればよい。

【0064】

このようにして磁性層を乾燥した後に、必要に応じて表面平滑化処理としてカレンダー処理を行う。カレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール（カーボン、金属やその他の無機化合物が練り込まれているものでもよい）と金属ロールとの組合わせ（3ないし7段の組合わせ）を使用するとよい。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。線圧力は、好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは250kg/cm以上、処理速度は、20m/分～900m/分の範囲である。本発明では、100℃以上の温度で250kg/cm以上の線圧で、より一層効果を上げることができる。

【0065】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

<下層塗料>

粒状 α -Fe₂O₃（堺化学工業（株）製：FR0-3） 55重量部
（平均粒径=30nm，BET=45²/g）

カーボンブラック（三菱化学（株）製：#45B） 30重量部
（平均粒径=24nm，BET=125²/g，DBP吸油量=47ml/100g）

α -Al₂O₃（住友化学工業（株）製：AKP50） 15重量部
（平均粒径=0.20 μ m，BET=8²/g）

電子線硬化性塩化ビニル系共重合体（東洋紡績（株）製：TB0246,30%溶液）

（重合度=300、極性基：-OSO₃K=1.5個/分子） 12重量部

電子線硬化性ポリウレタン樹脂（東洋紡績（株）製：TB0242,35%溶液）

（Mn=25000、極性基：リン化合物=1個/1分子） 4重量部

3官能アクリルモノマー（三洋化成工業（株）製：TA505） 2重量部

イソセチルスチアレート 10重量部

ブチルステアレート 4 重量部

MEK 1 2 6 重量部

トルエン 3 8 重量部

シクロヘキサノン 3 8 重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーミルにて分散を行い下層塗料を作成した。

【 0 0 6 6 】

<上層磁性塗料>

金属磁性粉 1 0 0 重量部

($H_c=2400\text{Oe}$ 、 $\sigma_s=143\text{emu/g}$ 、 $BET=51\text{m}^2/\text{g}$ 、 $PH=10$ 、平均長軸径 $=0.10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $Fe/Co=100/30$ (重量比)、添加元素として Al と Y を含む)

塩化ビニル系共重合体 (日本ゼオン (株) 製: MR110) 1 4 重量部

(重合度 $=300$ 、極性基: $-\text{OSO}_3\text{K}$ $=1.5$ 個/分子)

ホスホベタイン含有ポリウレタン樹脂 4 重量部

($M_w=40000$ 、極性基濃度 $=1.5$ 個/1 分子)

$-\text{OSO}_3\text{Na}$ 含有ポリウレタン樹脂 2 重量部

($M_n=25000$ 、極性基濃度 $=1$ 個/1 分子)

研磨材 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (住友化学工業 (株) 製: AKP100) 1 0 重量部

(平均粒径 $=0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、 $BET=28\text{m}^2/\text{g}$)

カーボンブラック (三菱化学 (株) 製: CF-9) 3 重量部

(平均粒径 $=40\text{nm}$ 、 $BET=60\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $=64\text{ml}/100\text{g}$)

ソルビタンモノステアレート 3 重量部

イソセチルステアレート 3 重量部

ブチルステアレート 2 重量部

MEK 3 8 0 重量部

トルエン 1 3 0 重量部

シクロヘキサノン 1 3 0 重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーミルにて分散を行い上層磁性塗料を作成した。

【0067】

まず下層塗料を、表面粗さ(Ra)=9nm、62 μ m厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で、乾燥厚み1.5 μ mに塗布し、乾燥温度100℃で乾燥後、電子線照射(5Mrad)を行った。次に同じような手順でもう一方の面にも下層塗膜を形成し、両面下塗層のロールを作成した。

【0068】

次に、上層塗料にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部、MEKを580重量部、トルエン、シクロヘキサノン各200重量部添加し、この塗料を超音波分散機で再分散しながらこの下層塗布済みのロールに押し出しダイノズル方式で、乾燥膜厚換算で5 μ mの厚みになるように塗布し、続いてワイヤーバーを用い乾燥膜厚が0.05 μ mになるように余分な塗料を掻き落とした。その後、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100℃で乾燥後、線圧300kg/cm、温度90℃にてカレンダー処理を行い、片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面にも磁性塗膜を形成し、両面磁性層の原反ロールを作成した。

最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いて、その後70℃、24時間の条件で熱硬化を行い、ディスクを作成した。

【0069】

[比較例1]

下層塗料を、表面粗さ(Ra)=9nm、62 μ m厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で乾燥厚み1.5 μ mに塗布し、それがまだ湿潤状態のうちに、上層塗料にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部、MEKを580重量部、トルエン、シクロヘキサノン各200重量部添加した塗料を、超音波分散機で再分散しながらこの上に押し出しダイノズル方式で、乾燥膜厚が0.05 μ mになるように塗布した。その後、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100℃で乾燥後、線圧300kg/cm、温度90℃にてカレンダー処理を行った後、電子線照射(5Mrad)を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面にも塗膜を形成し、両面磁性層の原反ロールを作成した。

最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いて、その後70℃、24時間の条件

で熱硬化を行い、ディスクを作成した。

【0070】

＜厚みむらの評価＞

厚みむらの評価を行うために、実施例1、比較例1の各サンプルについて、ZIPドライブを用い、モジュレーションの評価を行った。モジュレーションとは、ディスクの1周での最大出力をA、最小出力をBとした時に、

$$[(A-B)/(A+B)] \times 100 (\%)$$

で表される値である。

実施例1のサンプルでは、モジュレーション：6%であったのに対し、比較例1のサンプルでは、モジュレーション：20%であった。このように、実施例1では、厚みむらが非常に小さいものであった。出力変動の非常に少ないサンプルが得られた。

【0071】

[実施例2]

実施例1において磁性層の膜厚を0.07 μm に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

[実施例3]

実施例1において磁性層の膜厚を0.03 μm に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

[実施例4]

実施例1において磁性粉を平均長軸径：0.15 μm のものに変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

[実施例5]

実施例1において磁性粉を平均長軸径：0.07 μm のものに変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

【0072】

[比較例2]

実施例1において磁性層の膜厚を0.15 μm に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

[比較例 3]

実施例 1 において磁性層の膜厚を $0.01 \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ディスクを作成した。

[比較例 4]

実施例 1 においてカレンダー温度を 50°C に変更して、表面性を低下させた以外は、実施例 1 と同様にして、ディスクを作成した。

[比較例 5]

実施例 1 において磁性粉を平均長軸径： $0.20 \mu\text{m}$ のものに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ディスクを作成した。

【0073】

<ディスクサンプルの評価>

実施例 1 ～ 5、比較例 2 ～ 5 の各ディスクサンプルについて、表面粗さ、磁気特性、電磁変換特性（SN比）の測定を、以下のように行った。

(1) 中心線表面粗度 R_a

テーラーホブソン社製タリスステップシステムを用い、フィルター $0.18 \sim 9 \text{ Hz}$ 、触針 $0.1 \times 2.5 \mu\text{m}$ 特殊スタイラス、触針圧 2 mg 、測定スピード 0.03 mm/sec 、測定長 $500 \mu\text{m}$ の条件で行った。

(2) 磁気特性

振動試料型磁束計（東英工業社製）を用い、 10 kOe で測定した。

(3) 電磁変換特性（SN比）

スピNSTAND に TDK 製 MR ヘッド（書き込み側：MIG ヘッド、ギャップ $0.15 \mu\text{m}$ 、再生側：Ni-Fe 素子 MR ヘッド）を取り付け測定した。

【0074】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
磁性粉長軸径 (μm)	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 5	0. 0 7	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 2 0
磁性層厚 t (μm)	0. 0 5	0. 0 7	0. 0 3	0. 0 5	0. 0 5	0. 1 5	0. 0 1	0. 0 5	0. 0 5
B r (G)	2 8 3 0	2 8 9 0	2 7 0 0	2 7 8 0	2 9 0 0	2 9 0 0	2 6 5 0	2 6 0 0	2 6 5 0
t × B r	1 4 2	2 0 2	8 1	1 3 9	1 4 5	3 9 8	2 6	1 3 0	1 3 2
表面粗さ R a (nm)	3. 8	3. 5	4. 0	4. 2	3. 5	4. 0	4. 2	6. 5	4. 5
S N (dB)	2 5	2 3	2 1	2 1	2 6	1 7	1 5	1 6	1 7

【0 0 7 5】

表 1 より、実施例 1 ～ 5 のディスクサンプルはいずれも、S N が 2 0 d B 以上あり、M R ヘッドでの再生に適していることがわかる。実際の M R ヘッドでの評価により、S N 値が 2 0 d B 以上あれば M R ヘッドでの再生に適している。

【 0 0 7 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、M R ヘッドを用いた場合に良好な特性を有する薄膜磁気記録媒体が提供される。また、本発明の製造方法によれば、厚み変動の少ない塗布型の薄膜磁気記録媒体が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗布型の超薄膜かつ膜厚変動の少ない磁性層を有する磁気記録媒体であって、MRヘッド再生システムに適した磁気記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層を有し、前記非磁性層上に $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の厚みの磁性層を有する、MRヘッド再生システム用の磁気記録媒体であって、前記磁性層は、前記非磁性層の塗布、乾燥、硬化後に、前記非磁性層上に磁性塗料が塗布されて形成されたものであり、前記磁性層は平均長軸径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下の金属磁性粉を含み、前記磁性層の残留磁束密度 B_r (単位G) と前記磁性層厚 t (単位 μm) との積 $t \times B_r$ が $50 \sim 250$ の範囲にあり、磁性層の表面粗さ R_a が 5 nm 以下である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケー株式会社